(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2005 年1 月27 日 (27.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2005/008304 A1

(51) 国際特許分類7: G02B 6/12, G02F 1/035, C30B 29/30

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/010197

(22) 国際出願日:

2004年7月16日(16.07.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ: 特願2003-275520

2003年7月16日(16.07.2003) JI

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電信電話株式会社 (NIPPON TELEGRAPH AND TELE-PHONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008116 東京都千代田区大手町2丁目3-1 Tokyo (JP).

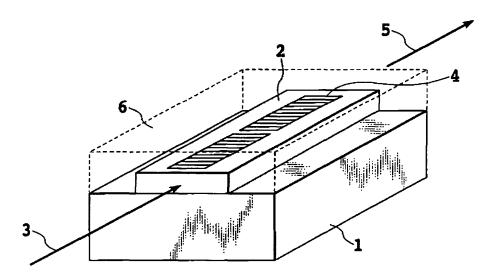
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 今井飲之 (IMAI, Tadayuki) [JP/JP]; 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP). 藤浦和夫 (FUJIURA, Kazuo) [JP/JP]; 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP). 下小園真 (SHIMOKOZONO, Makoto) [JP/JP]; 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP). 豊田 誠治 (TOYODA, Seiji) [JP/JP]; 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP). 笹浦正弘 (SASAURA, Masahiro) [JP/JP]; 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP). 松浦 徹 (MATSUURA, Tohru) [JP/JP];

/続葉有/

(54) Title: OPTICAL WAVEGUIDE MATERIAL AND OPTICAL WAVEGUIDE

(54) 発明の名称: 光導波路材料および光導波路



(57) Abstract: An optical waveguide material capable of changing a refractive index without changing a Ta/Nb ratio. An example of an optical waveguide to which the optical waveguide material is applied is an optical waveguide which comprises an under-clad layer (1), and a core (2) formed on the under-clad layer (1) and being higher in refractive index than the layer (1). KTN (KTa_{1-X} Nb_X O₃), for example, is used for the core (2), and, for a clad layer, a material, having constituting elements part of which is substituted by at least one element out of Zr, Hf, Sn and having the same perovskite type crystal structure as that of KTN, is used. Therefore, the refractive index of KTN can be significantly reduced, and a degree of freedom of designing an optical waveguide device is enhanced.

(57) 要約: TaとNbとの比を変えることなく、屈折率を変化させることのできる光導波路材料を提供すること。本発明の光導波路材料が適用される光導波路の一例として、アンダークラッド層 1 と、アンダークラッド層 1 上に形成され、アンダークラッド層 1 よりも屈折率の高いコア2 とを有する光導波路を示す。例えば、コア2 として、KTN(KTa_{1-x}Nb_xO₃)を用い、クラッド層として構成元素の一部が、<math>Zr、Hf、Sn のうち少なくとも一つの元素により置

2005/008304 A1



〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目 9-1 1 NTT 知的財産センタ内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 谷 義一 (TANI, Yoshikazu); 〒1070052 東京都 港区赤坂 2 丁目 6-2 O Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。



明細書

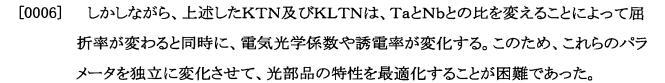
光導波路材料および光導波路

技術分野

[0001] 本発明は、光導波路材料および光導波路に関し、より詳細には、光通信用の光導 波路デバイスに使用する光導波路材料およびその製造方法、ならびにこの光導波路 材料を用いた光導波路に関する。

背景技術

- [0002] 屈折率の高い物質を、それよりも屈折率の低い物質で囲んだ構造物は、高屈折率 領域の近傍に光エネルギーを閉じ込めて伝搬させる光導波路となる。屈折率の高い 部分をコア、低い部分をクラッドまたはクラッディングと称している。光導波路は、光通 信用を始めとしてさまざまな光部品へと応用されている。
- [0003] 光導波路材料の一例として、タンタル酸ニオブ酸カリウムが知られている。KTa lox Nb O (以下、KTNという)は、ペロブスカイト型の結晶構造を有する物質であり、図 1に、KTN結晶の単位胞を示す。カリウムイオンを格子点に配置した単純立方格子を考えたとき、その体心位置にタンタルまたはニオブのイオンが配置され、面心位置に酸素イオンが配置される。KTNは、電界を印加することによって屈折率が変化する現象である電気光学効果が非常に大きい結晶材料である(例えば、特許文献1参照)。また、組成が変わると屈折率も変わるため、組成を変えてクラッドとコアを作製することにより、光導波路を構成することができる。
- [0004] KTNを用いた光導波路は、適当な電極を設けることにより、電気光学効果によって 伝搬する光の位相を変調することができる。このため、開発が先行しているLiNbO3 の場合と同様に、光変調器などの光部品を作製することができる。KTNは、LiNbO3 と比べると電気光学効果が著しく大きいことから、動作電圧が低いなど、より高い性能 の光部品が得られるという利点がある。
- [0005] また、KTNのKの一部をLiで置換したK_{1-y} Li Ta_{1-x} Nb O₃(以下、KLTNという)も、KTNと同じペロブスカイト型の結晶構造を有し、KTNよりも大きい電気光学効果を持つ有望な材料である。



- [0007] 例えば、光導波路素子の高性能化のため、コアとクラッドとの屈折率の差を0.011 以上にすると、両者の誘電率も大きく違ってしまうため、光導波路に有効に電界を印 加することが出来ず、大きな電気光学効果を十分に活かした光部品を作製すること ができなかった。
- [0008] KTaO₃(以下、KTという)は、上述したKTN、KLTNと比較して、電気光学効果は小さいものの、高屈折率の光導波路材料として知られ、波長350nmまでの光に対して透明である。KTは、KTNとKLTNの端成分となる結晶であり、KTN、KLTNと同じペロブスカイト型結晶構造を有する。すなわち、KTのTaの一部をNbで置換するとKTNとなり、KTのTaの一部をNbで置換し、Kの一部をLiで置換するとKLTNとなる。従って、KTは、KTN、KLTN結晶を成長させる基板材料として用いられる。KTを用いて光導波路を構成すると、Nbが含まれていないため、TaとNbとの比を変えて屈折率を制御することができない。
- [0009] 本発明の目的は、TaとNbとの比を変えることなく、屈折率を変化させることのできる 光導波路材料を提供することにある。
- [0010] 特許文献1:特開2003-35831号公報 発明の開示
- [0011] 本発明は、このような目的を達成するために、KTaO₃(KT)なる組成を有する結晶からなる光導波路材料であって、構成元素の一部が、Zr、Hf、Snのうち少なくとも一つの元素により置換され、KTと同じペロブスカイト型結晶構造を有することを特徴とする。
- [0012] KTの構成元素の一部が、他の元素で置換された組成を有することもできる。また、 TaO一部が、Nbで置換された組成を有する結晶 $(KTa_{1-x} Nb_{x-3} O_3 : KTN : 0 \le x \le 1)$ とすることもできる。さらに、Kの一部が、Liで置換された組成を有する結晶 $(K_{1-y-y} Ta_{1-x-x-3} Nb_{x-3} O_3 : KLTN : 0 \le x, y \le 1)$ とすることもできる。 図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、KTN結晶の単位胞を示す図。

[図2]図2は、本発明の光導波路材料が適用される光導波路の構成を示す斜視図。 [図3]図3は、Zrの添加量と屈折率との関係を示す図。

[図4]図4は、添加量0.5mol.%のときに得られるKTN結晶の屈折率を示す図。 発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、図面を参照して本発明の実施の態様について説明する。

図2は、本発明の光導波路材料が適用される光導波路の構成を示す斜視図である。光導波路の基本構造は、リッジ型光導波路であり、外場印加機構の一例として、電極によって電界を印加する構造を有する。基板は、アンダークラッド層1に相当し、その上に、基板よりも屈折率の高いコア2が形成されている。コア2の上面には、電界を印加するための電極4が設けられている。なお、コア2を覆い、コア2よりも屈折率の低いオーバクラッド層(カバー層)6を設けて、埋め込み型導波路とすることもできる。アンダークラッド層1、コア2およびオーバクラッド層6は、すべてKT、KTNまたはKLT Nのいずれかの材料からなるように構成されている。

- [0015] ここで、コアとクラッドの屈折率差は、コアとクラッドが同じ組成の結晶からなっていても、その結晶の構成元素の一部を置換しているZr、Hf、Snのうち少なくとも一つの元素の量により制御することができる。後述するように、KT、KTNまたはKLTNの構成元素の一部を、Zr、Hf、Snのうち少なくとも一つの元素により置換することにより、屈折率を低下することができるからである。屈折率の低下量は、置換しているZr、Hf、Snのうち少なくとも一つの元素の量に比例する。従って、本実施形態の光導波路においては、TaとNbとの比を変えることなく、コアとクラッドの屈折率差を制御することができる。
- [0016] このような構成により、光入力信号3は、光導波路端面から入力され、コア2を伝搬する。コア2は、電極4によって印加された外部電圧信号による屈折率変化を生ずる。これにより、伝搬する光信号は、コア2を通過する際、位相が変調される。変調を受けた光信号は、光出力信号5として対向する端面から外部に取り出される。なお、上述した光導波路の構成は、一例を示したもので、本発明の光導波路材料が、この光導波路の構成のみに適用されるものでないことは明らかである。

- [0017] 本発明の一実施形態において、アンダークラッド層1、コア2およびオーバクラッド層6の少なくとも一つに、KT、KTN、KLTNなる組成の結晶であって、構成元素の一部が、Zr、Hf、Snのうち少なくとも一つの元素により置換され、KTと同じペロブスカイト型結晶構造を有する材料を用いる。以下、本発明の光導波路材料についてより具体的に説明する。
- [0018] 結晶材料に微量の添加物を加えることにより、任意の透明媒質の屈折率を制御できることが、よく知られている。ところが、高分子材料、ガラス、セラミックスなどでは比較的簡単に添加することができるが、単結晶への添加は、一般には簡単ではない。何故ならば、単結晶が成長するときに、安定な結晶構造を形成することを阻害する不純物が排除されるためである。
- [0019] KT、KTN、KLTNの単結晶は、酸化カリウム(K2O)をフラックスとして加えて融解し、ゆっくりと冷却することにより、成長させることができる。この結晶に他の元素を添加するには、その元素を原料と共に融解して、その融液から結晶を成長させるのが通例である。
- [0020] 融液中の添加物のモル濃度Xに対する結晶中の添加物のモル濃度xの比率k=x / Xを偏析係数と称している。上述したように、大抵の不純物は、結晶中に取り込まれにくく、kは非常に小さい。例えば、銅(Cu)を添加する場合、条件にもよるが、kは 10⁻³から10⁻²程度である。このことが主たる原因で、屈折率を0.001以上(0.05%以上)変化させることは難しい。一般的に、ある透明媒質にどの添加物が取り込まれやすく、また、屈折率変調に効果があるかを予測することは簡単ではない。
- [0021] 本発明の発明者らは、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、錫(Sn)は、他の添加物と比較して、KT、KTNまたはKLTN系材料の単結晶に非常に取り込まれやすく、偏析係数kは1を越えていることを見出した。このため、これらの元素を添加すると、0.01にも及ぶ大きな屈折率低下を起こすことができる。
- [0022] KTN、KLTNを含むKT系導波路材料の屈折率は、約2.2であるから、この屈折率変化は、比率では0.5%になる。これは、一般的な光導波路でのコアークラッド間の屈折率差と同程度である。つまり、TaとNbとの比を変えなくても、この発明を実施することで、十分に光導波路の屈折率を制御することが可能で、誘電率などの電気

的性質と同時に最適化したデバイスを作製することが可能となる。その結果、これらの単結晶を用いた光導波路デバイスの設計自由度が広がり、動作電圧や帯域などの性能を向上させることができる。

実施例1

- [0023] 炭酸カリウム (K_2CO_3) と酸化タンタル (Ta_2O_5) の粉末をモル比3:2で混合し、白金るつぼに充填、電気炉にて1400 でまで加熱して十分に反応させる。その後、800 でまで10 日間で徐冷して、 $KTaO_3$ の結晶を析出させる。取り出した単結晶の屈折率は、波長1550nmで2.1542である。
- [0024] 同様にして、炭酸カリウムと酸化タンタルを混合した粉末に、モル比1%の ZrO_2 を混合し、 $KTaO_3$ の結晶を成長させる。Zrが添加された $KTaO_3$ 単結晶の屈折率は、波長1550nmで2. 1407である。これにより、0.0135の屈折率差をつけることができる。
- [0025] 図3に、Zrの添加量と屈折率との関係を示す。 $K_2CO_3とTa_2O_5$ の原料に混合した ZrO_3 の量を横軸に、得られた単結晶の屈折率を縦軸にとったものである。添加量の増加に伴い、単調に屈折率を下げていくことができることがわかる。なお、Zrの偏析係数は2.6である。
- [0026] 次に、 ZrO_2 を1mol.%添加した原料から析出させた単結晶をスライスして、基板を作製する。この基板上に、何も添加しない $KTaO_3$ 単結晶からなる光導波路コア部を形成し、コア部を覆うように ZrO_2 を1mol.%添加した $KTaO_3$ 単結晶の膜を成長させて光導波路のクラッドとする。作製した光導波路は、設計どおり、コア周辺に光を閉じ込めて伝播させることができる。

実施例2

- [0027] 実施例1における原料中の酸化タンタルの一部を、酸化ニオブ (Nb_2O_5) に置換して、KTNの結晶を成長させる。その結果、KTa $_{1-x}$ Nb $_{x}$ O $_{x}$ の組成比xの値に関わらず、 ZrO_2 を1mol. %添加した場合には、屈折率が概ね0. 01低下する。 実施例 3
- [0028] さらに、実施例2における原料中の炭酸カリウムの一部を炭酸リチウムで置き換えて、KLTNの結晶を成長させる。ZrO2を1mol. %添加することによって、屈折率を概

ね0.01低下させることができる。なお、炭酸リチウムの代わりに、炭酸ナトリウムで置換して、結晶成長を行っても、ZrOを添加することにより、結晶の屈折率変化は、同様に0.01低下させることができる。

実施例 4

- [0029] KT、KTNおよびKLTNのそれぞれについて、 ZrO_2 の替わりに HfO_2 添加する。 HfO_2 を1mol. %添加することによって、0.015だけ屈折率を低下させることができる。 同様にして、 SnO_2 を添加する場合は、同じ添加量で0.006だけ屈折率を低下させることができる。
- [0030] 図4に、添加量0.5mol.%のときに得られるKTN結晶の屈折率を示す。図4から明らかなように、他の添加物は、殆どKTNの屈折率を変化させることができないが、ZrO $_2$ 、 SnO_2 、 HfO_2 においては、効果的に屈折率が低下していることが分かる。 産業上の利用可能性
- [0031] 本発明は、光通信用の光部品などに使用する光導波路材料に関し、TaとNbとの 比を変えることなく、屈折率を変化させることのできる光導波路材料を提供することが できる。また、これらの単結晶を用いた光導波路デバイスの設計自由度が広がり、動 作電圧や帯域などの性能を向上させることができる。

請求の範囲

- [1] KTaO₃(KT)なる組成を有する結晶からなる光導波路材料であって、 構成元素の一部が、Zr、Hf、Snのうち少なくとも一つの元素により置換され、前記 KTと同じペロブスカイト型結晶構造を有することを特徴とする光導波路材料。
- [2] 前記KTの構成元素の一部が、他の元素で置換された組成を有することを特徴とする請求項1に記載の光導波路材料。
- [3] 前記Taの一部が、Nbで置換された組成を有する結晶(KTa_NbO_:KTN:0≦ x≤1)からなることを特徴とする請求項1または2に記載の光導波路材料。
- [4] 前記Kの一部が、Liで置換された組成を有する結晶(K Li Ta Nb O : KLTN : $0 \le x$, $y \le 1$)からなることを特徴とする請求項3に記載の光導波路材料。
- [5] KTaO₃(KT)なる組成を有する結晶からなり、ペロブスカイト型結晶構造を有する 光導波路材料の作製方法であって、

KおよびTaを含む主原料に、Zr、Sn、Hfのうち少なくとも一つの元素を含む材料を混合する第1工程と、

混合された原料を加熱して、高温融液を作製する第2工程と、

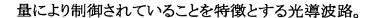
前記高温融液を徐冷して、結晶を析出させる第3工程と

を備えたことを特徴とする光導波路材料の作製方法。

- [6] 前記KTの構成元素の一部が、他の元素で置換された組成を有することを特徴とする請求項5に記載の光導波路材料の作製方法。
- [7] 前記第1工程は、前記主原料にNbを含む材料をさらに混合することを特徴とする 請求項5または6に記載の光導波路材料の作製方法。
- [8] 前記第1工程は、前記主原料にLiを含む材料をさらに混合することを特徴とする請求項7に記載の光導波路材料の作製方法。
- [9] コアと該コアよりも屈折率が低いクラッドとからなる光導波路において、

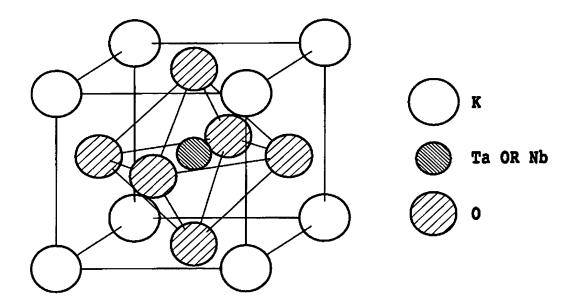
前記コアの材料と、前記クラッドの材料の少なくとも一方は、KTaO₃(KT)なる組成を有する結晶であって、構成元素の一部が、Zr、Hf、Snのうち少なくとも一つの元素により置換され、前記KTと同じペロブスカイト型結晶構造を有し、

前記コアと前記クラッドとの屈折率差が、Zr、Hf、Snのうち少なくとも一つの元素の



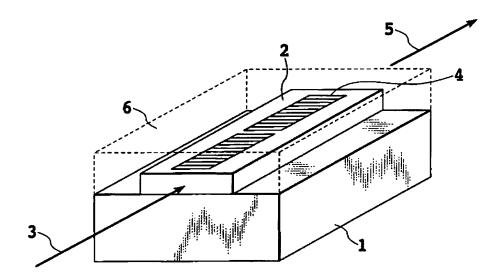
- [10] 前記KTの構成元素の一部が、他の元素で置換された組成を有することを特徴とする請求項9に記載の光導波路。
- [11] 前記Taの一部が、Nbで置換された組成を有する結晶(KTa_Nb_O:KTN:0≤ x≤1)からなることを特徴とする請求項9または10に記載の光導波路。
- [12] 前記Kの一部が、Liで置換された組成を有する結晶 (K_Li Ta_Nb_O_:KLTN : $0 \le x$, $y \le 1$) からなることを特徴とする請求項11に記載の光導波路。

[図1]



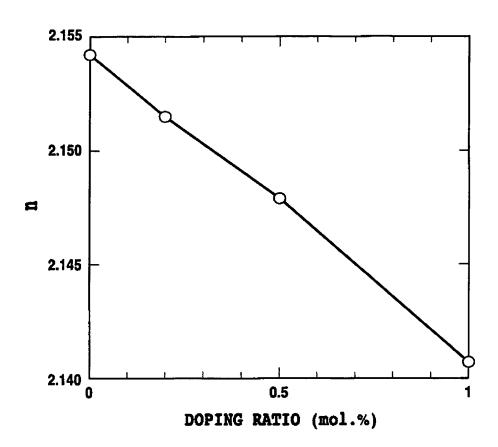
PCT/JP2004/010197

[図2]



PCT/JP2004/010197

[図3]



PCT/JP2004/010197

[図4]

